

10/500819

PCT/JP03/03691

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月27日

REC'D 27 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-088229

[ST.10/C]:

[JP2002-088229]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社ユアサコーポレーション

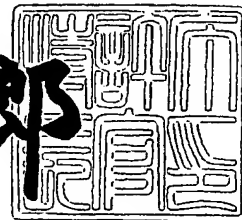
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 6月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045675

【書類名】 特許願

【整理番号】 P13238

【提出日】 平成14年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/52

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 塩崎 竜二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 藤井 明博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 稲益 徳雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 中川 裕江

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 小園 卓

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 温田 敏之

【特許出願人】

【識別番号】 000006688

【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション

【代表者】 大坪愛雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035172

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) および酸素 (O) より構成され、次の化学組成式；



(但し、 $0 < a < 1.3$

$$|b - c| < 0.03$$

$$0.8 \leq d < 1$$

$$1.7 \leq e \leq 2.3$$

$$b + c + d = 1 \quad)$$

で示される複合酸化物からなる正極活物質。

【請求項2】 請求項1記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高率放電性能と高温充電性能に優れた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池等の非水電解質二次電池は、エネルギー密度が高く、高い電圧が取り出せることから、小型携帯端末や移動体通信装置等に用いる電源として広く使用されている。

【0003】

現在、小型民生用途へのリチウム二次電池の正極活物質には、空間群 $R\bar{3}m$ に属する層状構造の $\text{Li}-\text{Co}$ 複合酸化物（以下、 LiCoO_2 ともいう）が主に使用されている。この理由は、前記 LiCoO_2 が 3.9 V (vs. Li/Li^+) 付近で平坦な放電電位を示すことに加え、放電末期においても前記 LiCoO_2 固相

内においてリチウムイオン拡散の遅延程度が小さいので、これに伴う放電分極を小さくでき、長時間にわたって高いエネルギーを取り出すことができるためである。さらに、充電方向に4.3 V (vs. Li/Li^+)程度までLiイオンを引き抜いても結晶構造は菱面体晶結晶を維持するので、充放電サイクル性能にも優れている。このように、前記 LiCoO_2 は高いエネルギー密度と良好な充放電サイクル性能を示す正極活物質である。

【0004】

なお、空間群の表記について、本来「 $R\bar{3}m$ 」の数字「3」上にバー（横線）を付して表記すべきところ、本明細書内においては便宜上「 $R3/m$ 」との表記をもって同一の意味を表すものとした。

【0005】

同じように4 V付近に作動電位を有する正極活物質として、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)がある。しかし、前記 LiNiO_2 は理論的に放電可能な容量は大きいものの、放電電位が前記 LiCoO_2 に比して低いことや、充電時の活物質の熱安定性に劣るといった問題のために、実用化する上での課題が多く残されている。

【0006】

また、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)についても同じように、LiをMn部位に一部置換することで、4 V付近に作動電位を有し、平坦な放電電位を発生させることが理論的に可能であるが、理論放電容量が小さいといった問題や、高温環境下において活物質からMn種が溶出することに起因して電池性能を低下させるといった問題があった。このMn種溶出の問題は、3価Mnのヤーンーテラー歪みによるものと説明されている。

【0007】

また、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の化学組成式で示される材料についても多くの研究がなされている。これは、 LiCoO_2 - LiNiO_2 が全組成範囲で固溶体を形成することを利用して、両活物質の持つメリットを補完しようとする思想とみられるが、やはりNiが混入することで、前記 LiCoO_2 に比べて充電時の熱安定性に劣るといった点で、前記 LiCoO_2 の特性を上回るものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

前述したように、前記 LiCoO_2 は現在知られている 4 V 級活物質の中では最も良好な性能を示すため、小型民生用途向けの市場においてほぼ独占的に使用されるに至っている。しかし、昨今の小型通信機器の高機能化はめざましいものがあり、さらなる電池特性の向上が強く望まれている。

【0009】

前記 LiCoO_2 の特性をさらに改善することを目的として、特許第 3162437 号公報には、前記 LiCoO_2 結晶構造の Co サイトを Zn, Cu, Si、Mg、P、Be、Ca、Sr、Ba または Ra の元素で置換する技術が、また、特開平 11-7958 号公報や特開平 11-73958 号公報には、同じく Al 元素で置換する技術が報告されている。しかしながら、これらの置換元素は 4 V 付近で電極反応を示さないため、これらの置換元素が活物質内に存在することによって放電容量が低下するといった問題があった。特に、Al 元素が活物質に含まれると、活物質の嵩密度を低下させるため、電池の体積エネルギー密度が低下するといった問題があった。

【0010】

また、前記 LiCoO_2 を高温で充電した場合には、Li イオンが過度に引き抜かれる傾向のあることが問題となっていた。充電時に Li イオンの過度の引き抜きが生じると、負極側に過度の Li が取り込まれようとする。このとき、負極に吸蔵しきれない Li が負極上で金属 Li となって析出すると考えられ、このようにして析出した金属 Li は、再び溶解して活物質として利用されることはほとんどない。このため、電池容量は低下するのみならず、析出した Li がセパレータを貫通して内部短絡を起こす虞があった。

【0011】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合においても電池性能の低下が少ない正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の組成を有する複合酸化物を正極活物質として用いることによって、高いエネルギー密度を有し、高率放電性能と高温充電性能に優れたリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は本発明を制限するものではない。

【0013】

本発明は、少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) および酸素 (O) より構成され、次の化学組成式；



(但し、 $0 < a < 1.3$

$$|b - c| < 0.03$$

$$0.8 \leq d < 1$$

$$1.7 \leq e \leq 2.3$$

$$b + c + d = 1 \quad)$$

で示される複合酸化物からなる正極活物質である。

【0014】

また本発明は、該正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質電池である。

【0015】

このような構成によれば、高率放電性能と充電温度特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池を提供することができる。

【0016】

即ち、本発明者らは、従来の LiCoO_2 の諸特性を向上させるべく、 LiCoO_2 結晶構造において、Coの一部をCo以外の元素で置換することについて鋭意検討を行った結果、実に驚くべき事に、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造の6bサイトを占有するCo部位をある特定の組成に規定される量のMn及びNi元素で置換

することで、置換を行っていない LiCoO_2 に比べて、高率放電性能が著しく向上し、なおかつ高温充電時における Li イオンの過度の引き抜きが抑制されることを見出すに至った。

【0017】

このような作用が発現する機構については、必ずしも明らかではないが、以下のような仮説が可能である。 Mn 及び Ni 元素が LiCoO_2 結晶構造全体に何らかの影響を及ぼし、 Li の拡散を促進している可能性が考えられる。また、 Mn 及び Ni 元素が LiCoO_2 結晶構造全体を安定化させている可能性が考えられる。あるいは、 Mn 及び Ni 元素が LiCoO_2 の結晶表面に局部的に何らかの作用を及ぼしている可能性が考えられる。あるいは、活物質の合成時、焼成過程で生じる Li と Co との固相反応に対して Mn 及び Ni 元素が何らかの影響を及ぼし、最適な粒子形態を発現させている可能性が考えられる。現在、これらの仮説が検証されるには至っていないが、わずかな置換元素量でありながら、電池性能に顕著な向上がみられる点において、本発明の効果は驚くべきものである。

【0018】

本発明の効果を好適に得るためには、 Mn と Ni の構成比が極めて重要な要件となる。即ち、本発明は Mn と Ni の元素比として $|b - c|$ の値 (b の値と c の値との差の絶対値) を 0.03 未満とすることで、本発明の効果が顕著に発揮される。即ち、高率放電性能が高く、なおかつ放電容量が高い正極活物質となる。

【0019】

また、前記 6 b サイトに占める Mn 及び Ni 元素の量もまた重要である。即ち、(化学組成式 1) において、 Mn と Ni の和 (以下、 $\text{Mn} + \text{Ni}$ 量ともいう) 即ち $b + c$ の値を 0.2 以下の正の数とすることで、本発明の効果が顕著に発揮される。 $\text{Mn} + \text{Ni}$ 量が 0 では高率放電性能が低下し、高温充電時における Li イオンの過度の引き抜き量が増加するので好ましくない。また、 $\text{Mn} + \text{Ni}$ 量が 0.2 を超えると、やはり高温充電時における Li イオンの過度の引き抜き量を抑制できないので好ましくない。したがって、高率放電性能が高く、なおかつ高温での充電容量の増加を抑制するためには、 $b + c + d = 1$ であって $0.8 \leq d$

＜1とする必要がある。dの値の下限値は、より好ましくは0.83以上であり、最も好ましくは0.90以上である。また、dの値の上限値は、より好ましくは0.99以下であり、最も好ましくは0.95以下である。

【0020】

また、前記（化学組成式1）において、Li量を表すaの値は、1.3以下の正の数であれば本発明の性能が発現する。aが1.3を上回ると、過剰のLiが活物質表面で炭酸塩などのLi化合物を形成し、電極作製時のみならず、電池特性、特に充放電サイクル特性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、これらの記載に限定されるものではない。

【0022】

本発明の正極活物質を合成するにあたっては、Liが α -NaFeO₂構造の6aサイトに、Co、Mn及びNiが6bサイトに、そしてOが6cサイトにそれぞれ過不足なく占有されるならば、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、Li化合物、Mn化合物、Ni化合物及びCo化合物を粉碎・混合し、熱的に分解混合させる方法、沈殿反応させる方法、または加水分解させる方法によって好適に作製することが可能である。なかでも、MnとNiとCoとの複合沈殿化合物（以下「Mn-Ni-Co混合物前駆体」ともいう）とLi化合物とを原料とし、それらを混合・熱処理する方法が均一な複合酸化物を作製する上で好ましい。

【0023】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の作製は、MnとNiとCoとが均一に混合された化合物であることが好ましい。この条件を満たす製法であれば特に限定されないが、本発明に係る元素の構成範囲では、Liの脱離・挿入による結晶構造の安定性が高いことが要求されるため、「Mn、NiおよびCoの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で沈殿させる共沈製法」を採用してもよく、この方法によりとりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製するこ

とができる。このとき、これらMn、NiおよびCoの金属イオン量に対して、反応系内のアンモニウムイオン量を過剰量とした条件下で結晶成長の核を発生させると、極めて均質で嵩高い前駆体粒子の作製が可能となり、好ましい。アンモニウムイオンが存在しないと、これらの金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となって嵩密度の低い沈殿が形成されるので好ましくない。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することで緩和され、結晶配向性がよく、嵩高く一次粒子結晶の発達した沈殿を作製することが可能となるので好ましい。また、反応器形状や回転翼の種類といった装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、液pH、アンモニアイオン濃度、酸化数調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を制御することも可能となる。

【0024】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガ、炭酸マンガ、硫酸マンガ、硝酸マンガ等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を、アンモニウム源としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を一例として挙げるができる。

【0025】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の作製に用いる原料としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであればどのような形態のものでも使用することができるが、好ましくは溶解度の高い金属塩を用いるとよい。この場合、Mnは複数の酸化数を取りうるが、沈殿形成時は2価の状態で結晶内に取り込まれることが好ましい。沈殿形成時にマンガが酸化されると、結晶内に水が取り込まれやすくなり、焼結工程で不純相が生成する可能性がある。前期不純相としては Li_2MnO_3 があるが、該 Li_2MnO_3 は活物質としては4V付において電氣的に不活性であり、容量低下の要因となる。前記問題を解決する手段として、反応溶液へヒドラジンなどの還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たして、酸素を取り除いたりする方法が採られる。この技術を用いた製法としては、特開

平 1 1 - 3 1 7 2 2 4 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 7 0 6 号公報、特開平 1 1 - 3 1 2 5 1 9 号公報、あるいは特開平 1 1 - 3 0 7 0 9 3 号公報が知られている。なお、水酸化物の共存下で沈澱形成を行った場合、その形態は水酸化物が主たる生成物となるが、Mn などは沈殿前駆体の乾燥工程で酸化物の形態となることもある。

【 0 0 2 6 】

また、前記 Mn-Ni-Co 混合物前駆体は、Co 化合物上に Mn および Ni の化合物を被覆処理によって作製してもよい。即ち、Co 化合物の懸濁液中に Mn および Ni の入った溶液を滴下することで均一に Mn-Ni 沈殿を析出させる。Co 化合物としては溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(III)、四酸化二コバルト(III)一コバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mn を使用するので、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co 化合物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が必要であるが、すでに Co 化合物が存在するので、条件によっては存在させなくてもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明のリチウム複合酸化物は前記 Mn-Ni-Co 混合物前駆体と Li 化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li 化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用いることで好適に製造することができる。

【 0 0 2 8 】

前記熱処理は、酸素雰囲気下で 7 0 0 °C 以上 9 0 0 °C 以下の範囲において好適に製造することができる。前記熱処理温度が 7 0 0 °C を下回ると、固相反応が進行せず、また 9 0 0 °C より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。従って、好ましくは 7 0 0 から 9 0 0 °C、より好ましくは 7 5 0 から 8 5 0 °C の範囲であれば高い特性を発揮することができる。

【 0 0 2 9 】

本発明に係る非水電解質電池（以下、単に“電池”ともいう）は、本発明の正極活物質を含有する正極と、負極と、非水電解質とを有し、一般的には、正極と

負極との間に、セパレータが設けられる。

【0030】

非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン又はその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトン又はその誘導体等の単独又はそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, NaClO_4 , NaI , NaSCN , NaBr , KClO_4 , KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)又はカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0032】

さらに、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるができるので、低温特性をさらに高めることができ、より望ましい。

【0033】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ である。

【0034】

本発明のリチウム二次電池の正極にはリチウム含有遷移金属酸化物で構成された電極が、負極にはグラファイトで構成された電極が好適に使用される。

【0035】

正極の主要構成成分である正極活物質としては、上記した本発明による複合金属酸化物に加えて、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩などを単独あるいは混合して用いてもよい。リチウム含有遷移金属酸化物としては、化学組成式 Li_xMX_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{X}_2$ （M、NはIからVIII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。）であり、例えば $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ （Mは、IからVIII族の金属（例えば、Li、Ca、Cr、Ni、Fe、Coの1種類以上の元素）等が挙げられる。該リチウム含有遷移金属酸化物の異種元素置換量を示すx値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から $0 \leq x \leq 1$ である。また、リチウム量を示すy値についてはリチウムを可逆的に利用しうる最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から $0 \leq y \leq 2$ である。）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

また、前記リチウム含有化合物にさらに他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、Mn

O_2 , Mn_2O_3 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , Ni_2O_3 , NiO , CoO_3 , CoO 等のVIII族金属化合物等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

正極は、前記リチウム含有遷移金属酸化物を導電剤及び結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、又は圧着して $50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより作製される。

【0038】

負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択しても良い。例えば、リチウム金属、リチウム合金（リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム-チタン）、酸化珪素その他、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

【0039】

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d_{002})	$0.333\sim 0.350\text{ nm}$
a軸方向の結晶子の大きさ L_a	20 nm 以上

c軸方向の結晶子の大きさ L_c 20 nm 以上

真密度 2.00～2.25 g/cm³

【0040】

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

【0041】

活物質粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0042】

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0043】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【 0 0 4 4 】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して 0. 1 重量%～5 0 重量%が好ましく、特に 0. 5 重量%～3 0 重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを 0. 1～0. 5 μ m の超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V 型混合機、S 型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【 0 0 4 5 】

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを 1 種又は 2 種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して 1～5 0 重量%が好ましく、特に 2～3 0 重量%が好ましい。

【 0 0 4 6 】

前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を 1 種又は 2 種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して 0. 5～1 0 重量%が好ましく、特に 1～2 重量%が好ましい。

【 0 0 4 7 】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は 3 0 重量%以下が好ましい。

【0048】

正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0049】

集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0050】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、1～500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ mRa以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質又は負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施

した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、又はほぼ等しいことが望まれる。

【0051】

非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0052】

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0053】

また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0054】

本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0055】

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等と

ポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0056】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0057】

前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類（酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩）、ポリマー類（ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等）等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0058】

前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能（メタ）アクリレート（エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等）、3

官能(メタ)アクリレート〔トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等〕、4官能以上の多官能(メタ)アクリレート〔ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンヘキサ(メタ)アクリレート等〕が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0059】

前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸〔アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等〕、不飽和スルホン酸〔スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等〕又はそれらの塩(Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族又は脂環式アルコール、アルキレン(C2~C4)グリコール、ポリアルキレン(C2~C4)グリコール等で部分的にエステル化したもの(メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、及びアンモニア、1級又は2級アミンで部分的にアミド化したもの(マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ)アクリル酸エステル〔C1~C18の脂肪族(メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等)アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、又はアルキレン(C2~C4)グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等)及びポリアルキレン(C2~C4)グリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール)と(メタ)アクリル酸とのエステル〕；(メタ)アクリルアミド又はN-置換(メタ)アクリルアミド〔(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等〕；ビニルエステル又

はアリルエステル〔酢酸ビニル、酢酸アリル等〕；ビニルエーテル又はアリルエーテル〔ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等〕；不飽和ニトリル化合物〔（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル等〕；不飽和アルコール〔（メタ）アリルアルコール等〕；不飽和アミン〔（メタ）アリルアミン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等〕；複素環含有モノマー〔N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等〕；オレフィン系脂肪族炭化水素〔エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、（C₆～C₅₀） α -オレフィン等〕；オレフィン系脂環式炭化水素〔シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等〕；オレフィン系芳香族炭化水素〔スチレン、 α -メチルスチレン、スチルベン等〕；不飽和イミド〔マレイミド等〕；ハロゲン含有モノマー〔塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等〕等が挙げられる。

【0060】

前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類〔ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等〕、グリシジルエステル類〔ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等〕、グリシジルアミン類〔トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジリアミノフェニルメタン等〕、線状脂肪族エポキシイド類〔エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等〕、脂環族エポキシイド類〔3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等〕等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0061】

前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類〔ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3, 9-（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等〕、芳香族ポリアミン類〔メタキシレ

ンジアミン、ジアミノフェニルメタン等)、ポリアミド類(ダイマー酸ポリアミド等)、酸無水物類(無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸)、フェノール類(フェノールノボラック等)、ポリメルカプタン(ポリサルファイド等)、第三アミン類(トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等)、ルイス酸錯体(三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等)等が挙げられる。

【0062】

前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4(2,2,4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニル4,4'-ジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフロロンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1,4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0063】

前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類[2官能化合物(水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等)、3官能化合物(グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等)、4官能化合物(ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等)、5官能化合物(2,2,6,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど)、6官能化合物(ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等)、8官能化合物(スクロース等)]、及びポリエーテルポリオール類(前記ポリオール又はポリアミンのプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド付加物)、ポリエステル

ポリオール〔前記ポリオールと多塩基酸（アジピン酸、*o*，*m*，*p*-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸）との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール（ポリε-カプロラクトン等）、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等〕等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0064】

前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類〔モノアミン類（*N*，*N*-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等）、環状モノアミン類（ピリジン、*N*-メチルモルホリン等）、ジアミン類（*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラメチル1，3-ブタンジアミン等）、トリアミン類（*N*，*N*，*N*'，*N*'-ペンタメチルジエチレントリアミン等）、ヘキサミン類（*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラ（3-ジメチルアミノプロピル）-メタンジアミン等）、環状ポリアミン類（ジアザビスシクロオクタン（DABCO）、*N*，*N*'-ジメチルピペラジン、1，2-ジメチルイミダゾール、1，8-ジアザビスシクロ（5，4，0）ウンデセン-7（DBU）等〕等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

【0065】

本発明に係る非水電解質電池は、電解質を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0066】

リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステン

レス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【 0 0 6 7 】

リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【 0 0 6 8 】

【実施例】

(実施例 1) Mn-Ni 被覆手法

容積 1 リットルの密閉型反応槽に水 5 0 0 m l と 2 5 % アンモニア水 (1 g) と水酸化コバルト 1 0 0 g を投入し、3 % 水酸化ナトリウム水溶液で p H 1 1 . 0 ± 0 . 1 に調節した。外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を 5 0 ° C に保った。純度 9 9 . 9 % のアルゴンガスを反応溶液に吹き込み、溶存酸素を除去した。錨型攪拌翼を用いて溶液を 8 0 0 r p m の回転速度で攪拌した。金属原料溶液として、硫酸マンガン・5 水和物 (0 . 6 5 g) と硫酸ニッケル 6 水和物 (0 . 7 1 g) とヒドラジン 1 水和物 (0 . 0 1 g) が溶解している水溶液 1 0 0 m l を作製し、これを 2 . 0 m l / m i n の流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、5 % アンモニア溶液を 0 . 6 m l / m i n の流量で滴下混合した。滴下中の反応溶液の p H が 1 1 . 0 ± 0 . 1 に保たれるよう、3 2 % 水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、反応槽内の溶液温度が 5 0 ° C となるように断続的にヒーターで制御した。得られた混合スラリーはろ過と水洗を繰り返して、不要のアルカリ成分を取り除いたのち、8 0 ° C で一晚乾燥した。

【 0 0 6 9 】

得られた粉末を 7 5 μ m 未満に篩い分け、水酸化リチウム一水塩粉末を L i /

$(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.0$ となるように秤量し、遊星運動型混練器を用いて混合した。該混合物をアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で 850°C まで昇温した後、 850°C の温度を15 hr保持し、次いで、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の冷却速度で 200°C まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75\ \mu\text{m}$ に篩い分けした。

【0070】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R3/m$ に帰属される単一相であることがわかった。プラズマ発光分析（以下、単に「ICP」ともいう）による組成分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$ 組成を確認した。

【0071】

（実施例2） $\text{Mn}-\text{Ni}$ 被覆手法

25%アンモニア水（1 g）に代えて25%アンモニア水（2 g）を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（1.3 g）と硫酸ニッケル6水和物（1.41 g）とヒドラジン1水和物（0.01 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

【0072】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R3/m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$ 組成を確認した。

【0073】

（実施例3） $\text{Mn}-\text{Ni}$ 被覆手法

25%アンモニア水（1 g）に代えて25%アンモニア水（5 g）を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（3.24 g）と硫酸ニッケル6水和物（3.53 g）とヒドラジン1水和物（0.02 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

【0074】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R3/m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。

【0075】

(実施例4) Mn-Ni 被覆手法

25%アンモニア水(1g)に代えて25%アンモニア水(10g)を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物(6.48g)と硫酸ニッケル6水和物(7.07g)とヒドラジン1水和物(0.05g)が溶解している水溶液100mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

【0076】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $LiMn_{0.05}Ni_{0.05}Co_{0.90}O_2$ 組成を確認した。

【0077】

(実施例5) 共沈製法

実施例1と同様の形状で大きさの異なる密閉型反応槽に水を3.5リットル入れた。さらに $pH=11.6$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。硫酸マンガン・5水和物(0.147mol/l)と硫酸ニッケル6水和物(0.147mol/l)と硫酸コバルト7水和物(1.464mol/l)とヒドラジン1水和物(0.0101mol/l)が溶解している原料溶液を作製した。該原料溶液を3.17ml/minの流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、12mol/lのアンモニア溶液を0.22ml/minの流量で滴下混合した。また、前記反応槽内溶液の pH が11.4と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が50℃と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、溶液量が3.5リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。反応開始から60時間経過後、そこから5時間の間に、反応晶析物であるNi-Mn-Co複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリー

を水洗、ろ過し、80℃で一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

【0078】

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体粉末を75μm未満に篩い分け、水酸化リチウム一水塩粉末を $Li / (Ni + Mn + Co) = 1.0$ となるように秤量し、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100℃/hrの昇温速度で850℃まで昇温し、850℃の温度を15hr保持し、次いで、100℃/hrの冷却速度で200℃まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を75μm以下に篩い分けした。

【0079】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3/mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $LiMn_{0.0835}Ni_{0.0835}Co_{0.833}O_2$ 組成を確認した。このときのBET表面積は $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ となった。

【0080】

(比較例1)

四酸化三コバルトと炭酸リチウムを元素比が1:1となるように秤量して遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100℃/hrで850℃まで昇温、850℃にて15hr保持し、100℃/hrで200℃まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を75μm以下に篩い分けした。

【0081】

エックス線回折測定の結果、得られた粉体は空間群R3/mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $LiCoO_2$ 組成を確認した。

【0082】

(比較例2)

25%アンモニア水(1g)に代えて25%アンモニア水(20g)を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物(21.4g)と硫酸ニッケル6水和物(23.3g)とヒドラジン1水和物(0.2g)が溶解している水溶液

100 ml を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして粉末を得た。

【0083】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}/m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICP の結果、 $LiMn_{0.165}Ni_{0.165}Co_{0.70}O_2$ 組成を確認した。

【0084】

(比較例 3)

25%アンモニア水 (1 g) に代えて 25%アンモニア水 (5 g) を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物 (3.89 g) と硫酸ニッケル 6水和物 (2.83 g) とヒドラジン 1水和物 (0.02 g) が溶解している水溶液 100 ml を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして粉末を得た。

【0085】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}/m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICP の結果、 $LiMn_{0.04}Ni_{0.01}Co_{0.95}O_2$ 組成を確認した。

【0086】

(比較例 4)

25%アンモニア水 (1 g) に代えて 25%アンモニア水 (5 g) を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物 (2.59 g) と硫酸ニッケル 6水和物 (4.24 g) とヒドラジン 1水和物 (0.02 g) が溶解している水溶液 100 ml を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして粉末を得た。

【0087】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}/m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICP の結果、 $LiMn_{0.01}Ni_{0.04}Co_{0.95}O_2$ 組成を確認した。

【0088】

(非水電解質電池の作製)

上記実施例 1～5 および比較例 1～4 で得られたそれぞれの粉末を正極活物質として用い、次に示す手順で図 1 に示す非水電解質電池を作製し、それぞれ本発

明電池 1～5 および比較電池 1～4 とした。

【0089】

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、重量比 88 : 6 : 6 の割合で混合した。ここで、ポリフッ化ビニリデンは N-メチル-2-ピロリドン溶液を用い、固形分として重量換算した。N-メチル-2-ピロリドン (NMP) をさらに加えて十分混練し、正極ペーストを得た。前記正極ペーストを厚さ 20 μm のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥後プレス加工し、正極シートを作製した。前記正極シートを矩形状に裁断し、末端にアルミニウムリード板を取り付け、正極板 7 とした。

【0090】

負極材料である人造黒鉛 (平均粒径 6 μm 、エックス線回折法による面間隔 (d_{002}) 0.337 nm、c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) 55 nm) 及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) を重量比 95 : 5 の割合で混合した。ここで、ポリフッ化ビニリデンは N-メチル-2-ピロリドン溶液を用い、固形分として重量換算した。N-メチル-2-ピロリドン (NMP) をさらに加えて十分混練し、負極ペーストを得た。前記負極ペーストを厚さ 12 μm の電解銅箔の両面に塗布し、乾燥後、プレス加工し、負極シートを作製した。前記負極シートを矩形状に裁断し、末端に銅リード板を取り付け、負極板 9 とした。

【0091】

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させ、非水電解質を作成した。前記非水電解質中の水分量は 20 ppm 未満とした。

【0092】

前記正極板 7 および負極板 9 を 120℃ で 12 時間減圧乾燥した。次に、セパレータ 8 として袋状に成型したポリエチレン製微多孔膜に前記正極板 7 を挿入し、セパレータ 8 付き正極板 7、負極板 9 の順にこれらを交互に積層し、40 枚のセパレータ付き正極板 7 および 41 枚の負極板 9 からなる極群を得た。

【0093】

前記極群をポリエチレン樹脂からなる絶縁フィルムに包み込み、アルミニウム

製の角形電槽 10 に収納し、安全弁 1 を有するアルミニウム製の蓋 2 に取り付けられた正極端子 5 及び負極端子 4 に、前記正極板 7 および負極板 9 のリード板をそれぞれ接続した。なお、正極端子 5 および負極端子 4 はポリプロピレン樹脂からなるガスケット 6 を用いて前記蓋 2 との間を絶縁してある。

【0094】

前記蓋 2 と電槽 10 とをレーザー溶接部 3 においてレーザー溶接し、前記電槽 10 の中に前記非水電解液を注入し、封口した後、電流 0.1 ItA (10 時間率)、4.2 V の定電流低電圧充電を行い、電流 0.1 ItA (10 時間率)、終止電圧 3.0 V の定電流放電を行った。このようにして角形非水電解質電池を得た。

【0095】

(初期充放電試験)

前記本発明電池 1～5 および比較電池 1～4 をそれぞれ複数個用いて、温度 20℃において、初期充放電を 10 サイクル行った。充電条件は、電流 0.1 ItA (10 時間率)、4.2 V の定電流定電圧充電、放電条件は、電流 0.1 ItA (10 時間率)、終止電圧を 3.0 V の定電流放電とした。このとき得られた放電容量を「初期放電容量 (mAh/g)」とした。

【0096】

(高率放電試験)

続いて、温度 20℃において、高率放電試験を行った。充電条件は、0.2 ItA (5 時間率)、4.2 V の定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流 2.0 ItA (0.5 時間率)、終止電圧 3.0 V の定電流放電とした。このときの放電容量の前記初期放電容量に対する百分率を「高率放電性能値 (%)」とした。

【0097】

(高温充電試験)

高温での充電試験を次のようにして行った。放電末状態の前記本発明電池 1～5 および比較電池 1～4 をそれぞれ複数個用意し、60℃に設定した恒温槽に設置し、電池が十分に 60℃に達したことを接点温度計で確認してから、0.2 ItA (5 時間率)、4.2 V の定電流定電圧充電を行ない、このときの充電電気

量を測定した。次式によって「高温充電容量増加率 (%)」を算出した。

$$\text{高温充電容量増加率 (\%)} = \{ (\text{高温充電試験における充電電気量}) - (\text{初期充放電試験における充電電気量}) \} / (\text{初期充放電試験における充電電気量}) \times 100$$

上記した電池試験の結果を表 1 に示す。表 1 について説明する。各々の実施例及び比較例に用いた正極活物質の化学組成式を示した。また、これらの正極活物質組成を前記 (化学組成式 1) 「 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ 」で表した場合の $|b - c|$ の値および d の値を示した。前記「初期放電容量 (mAh/g)」、前記「高率放電性能値 (%)」および前記「高温充電容量増加率 (%)」を示した。

【0098】

また、 $c = b$ とした正極活物質を用いた本発明電池 1 ～ 5 および比較電池 1, 2 の電池試験結果について、前記「高率放電性能値 (%)」および前記「高温充電容量増加率 (%)」の値を前記 d の値との関係でプロットし、図 2 および図 3 に示す。

【0099】

【表 1】

電池	組成	b-c	d	初期放電容量 mAh/g	高率放電 性能值 %	高溫充電容量 增加率 %
本發明電池 1	$\text{LiMn}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$	0.00	0.99	153	92	1.9
本發明電池 2	$\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$	0.00	0.98	148	92	2.0
本發明電池 3	$\text{LiMn}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.00	0.95	149	95	1.6
本發明電池 4	$\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$	0.00	0.90	150	95	1.7
本發明電池 5	$\text{LiMn}_{0.0835}\text{Ni}_{0.0835}\text{Co}_{0.833}\text{O}_2$	0.00	0.83	152	92	2.5
比較電池 1	LiCoO_2	---	1.00	156	83	3.7
比較電池 2	$\text{LiMn}_{0.165}\text{Ni}_{0.165}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$	0.00	0.67	151	88	5.0
比較電池 3	$\text{LiMn}_{0.04}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.03	0.95	146	92	3.0
比較電池 4	$\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.04}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.03	0.95	151	94	4.0

【 0 1 0 0 】

これらの結果から、まず、（化学組成式 1）において $|b - c| = 0$ とした正極活物質を用いた本発明電池 1 ～ 5 および比較電池 1, 2 について電池試験結果を比較すると、 $d < 1$ とした本発明電池 1 ～ 5 は、 $d = 1$ とした比較電池 1 に比べ、高い放電容量を保ったまま、高率放電性能が顕著に向上した。なかでも、 $d \geq 0.8$ とした場合には高率放電性能の向上率がより大きい結果となった。

【0101】

また、 $0.8 \leq d < 1$ とすることにより、高温充電容量増加率が顕著に小さなものとなった。即ち、高温で充電を行っても、正極活物質からのリチウムイオンの過度の引き抜きが抑制された正極活物質が得られた。

【0102】

次に、（化学組成式 1）における d の値を 0.95 とした本発明電池 3 及び比較電池 3, 4 について電池試験結果を比較すると、 $|b - c| < 0.03$ とすることにより、高温充電容量増加率が顕著に抑制されていることがわかる。

【0103】

実施例 1 ～ 5 の元素構成の範囲内であれば、Co 化合物上に Mn と Ni を被覆する「Mn-Ni 被覆手法」を採用しても、Mn と Ni と Co の「共沈製法」を採用しても、エックス線回折測定による回折線は $R3/m$ の単一相だけであり、それを裏付けるかのように電気的特性の傾向は同じとなる。このように、Co 比率が大きい場合は、Co の焼結性が高いため、単一の化合物が生成しているものと推定される。

【0104】

前述したように、本発明の正極活物質の合成方法としては「共沈製法」を用いても「Mn-Ni 被覆手法」を用いてもよいが、 $Mn + Ni$ 量が本発明の範囲を超える場合（ d の値が 0.7 以下の場合）は、前記「被覆手法」よりも前記「共沈製法」の方が効率的であることを本発明者らは確認している。これは、被覆量が多くなりすぎると、Co 化合物上に析出した Mn と Ni が剥離を起こすためである。また、Mn や Ni が Co と拡散をする前に Li する可能性が大きく、不純相の生成要因となると考えられるからである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明電池の断面図である。

【図 2】 正極活物質の化学組成と電池性能の関係を示すグラフである。

【図 3】 正極活物質の化学組成と電池性能の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

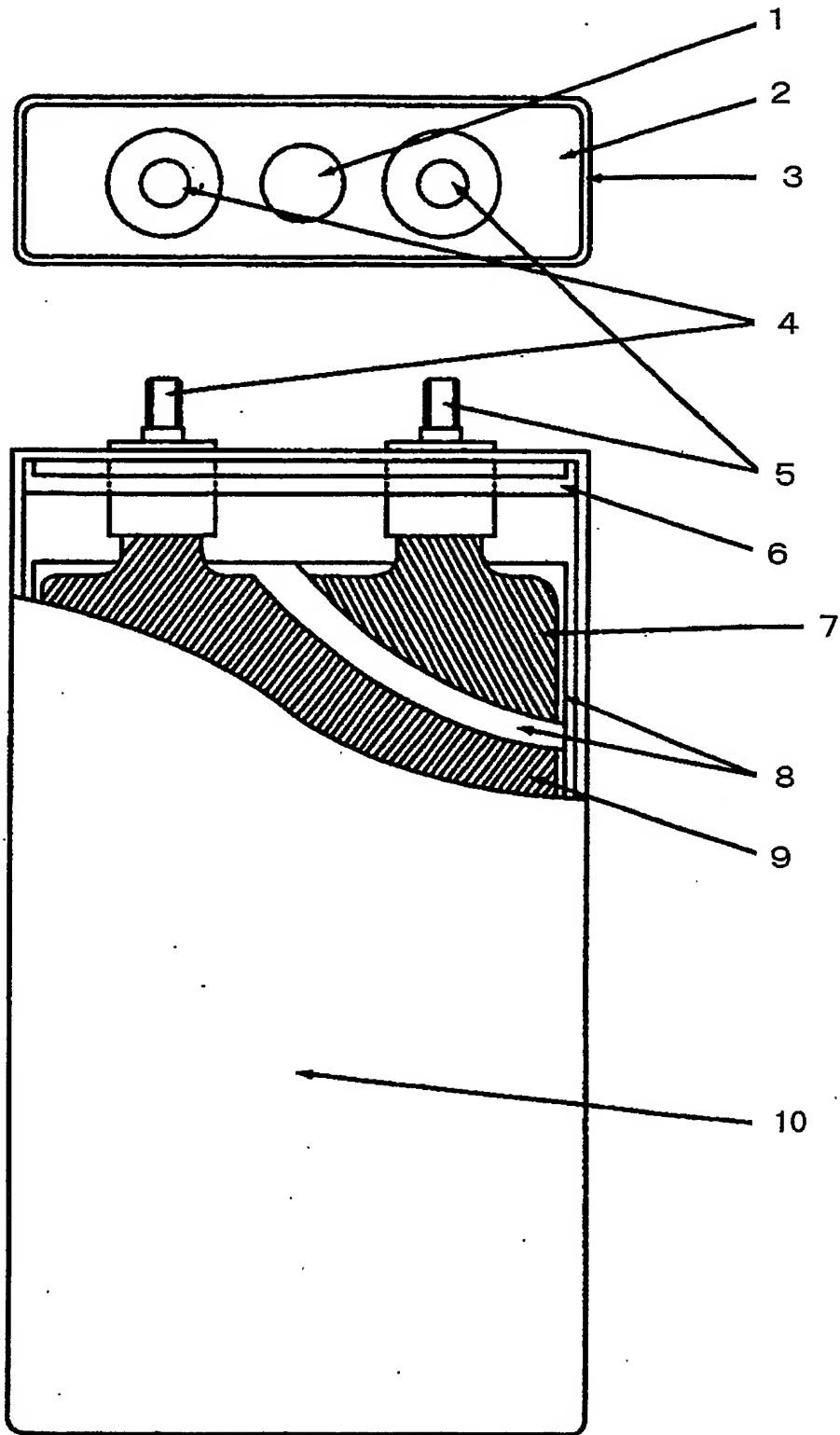
- 1 安全弁
- 2 蓋
- 3 レーザー溶接部
- 4 負極端子
- 5 正極端子
- 6 ガスケット
- 7 正極板
- 8 セパレータ
- 9 負極板
- 10 電槽

特 2 0 0 2 - 0 8 8 2 2 9

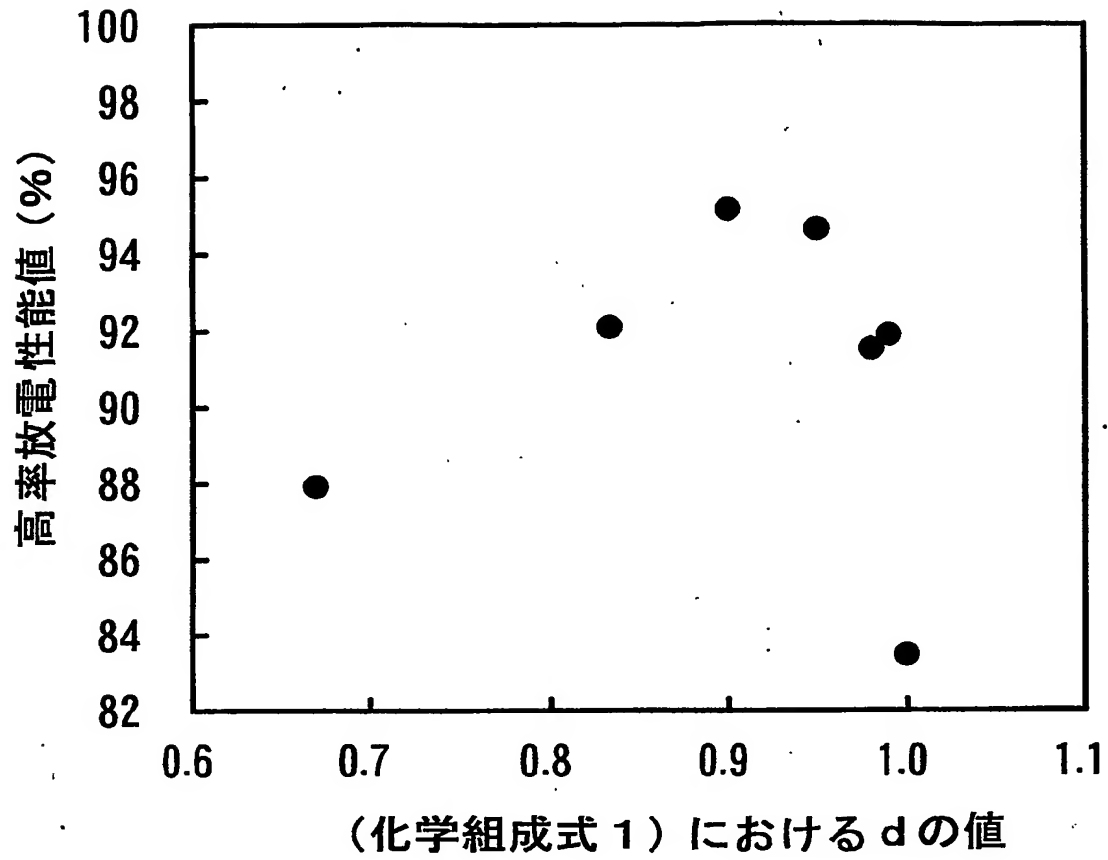
【書類名】

図面

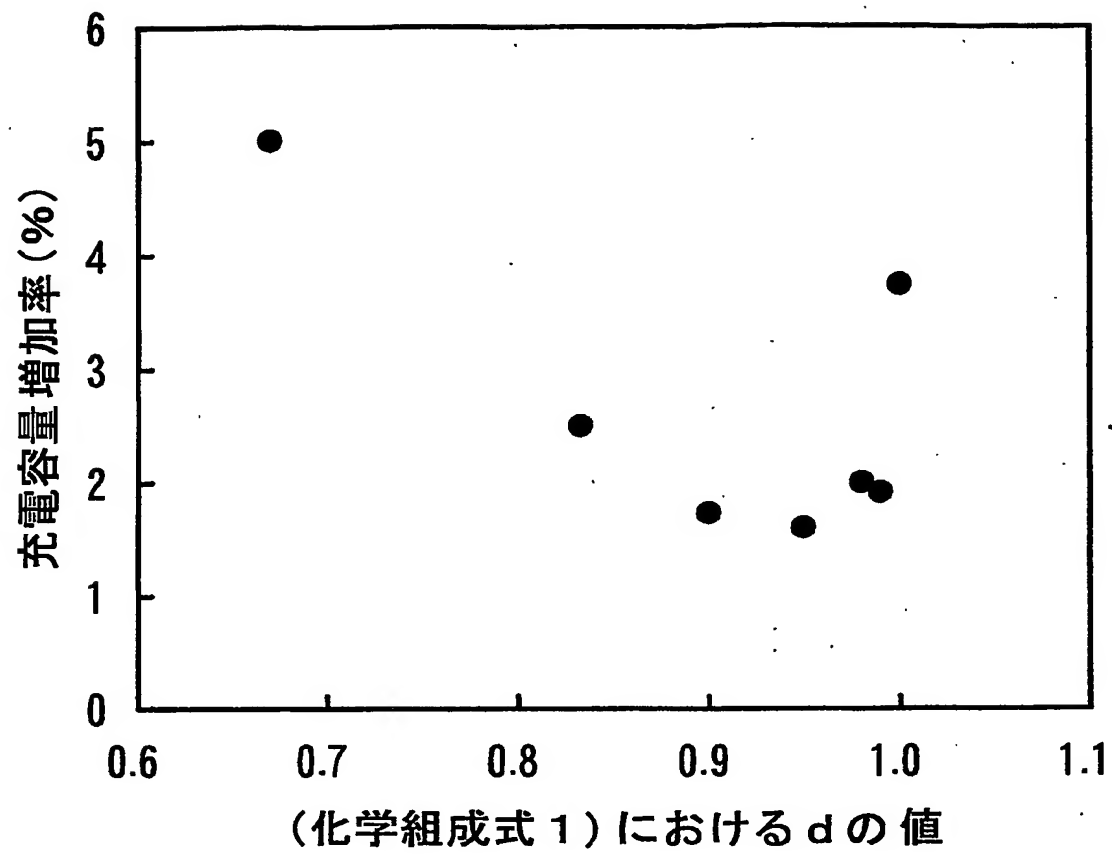
【図1】



【図 2】



【図 3】

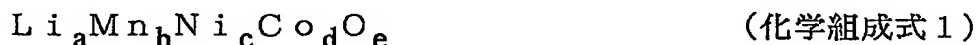


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合においても電池性能の低下が少ない正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) および酸素 (O) より構成され、次の化学組成式；



(但し、 $0 < a < 1.3$

$|b - c| < 0.03$

$0.8 \leq d < 1$

$1.7 \leq e \leq 2.3$

$b + c + d = 1$)

で示される複合酸化物からなる正極活物質を用いることで上記課題を解決できる。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006688]

1. 変更年月日 1999年 7月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
氏 名 株式会社ユアサコーポレーション